

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-006254

(43)Date of publication of application : 13.01.1987

(51)Int.Cl.

G03C 1/68

G03C 1/71

G03F 7/10

(21)Application number : 60-145483

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 02.07.1985

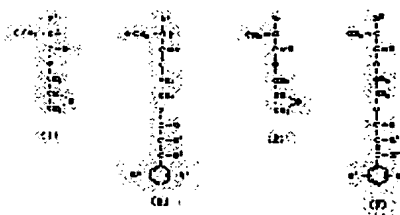
(72)Inventor : MIURA KONOE  
OCHIAI TAMEICHI  
MAKISHIMA HIDEO

## (54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance dyeing resistance, to improve adhesion to a base and a dyed layer, and transmittance of the visible light and near UV rays, and the like, and to enable a dyeing-resistant insulating layer workable with the visible light and near UV rays by forming a photosensitive composition compound containing a sensitizing dye and a polymer having specified repeating units obtained by polymerizing a specified compound under conditions of an acid concentration  $\leq 1 \times 10^{-3}$  mol per l in the reaction system.

**CONSTITUTION:** The photosensitive composition contains the sensitizing dye and the polymer having at least both of repeating units each represented by formulae (I) and (II), and the polymer can be obtained by copolymerizing the compounds represented by formula (III), such as glycidyl (meth)acrylate, and (IV), under conditions of an acid concentration  $\leq 1 \times 10^{-3}$  mol per l in the reaction system, and the compound of formula (IV) is obtained by reacting hydroxyethyl (meth)acrylate with cinnamoyl halide or its derivative in a solvent in the presence of a base.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-6254

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

G 03 C 1/68

G 03 F 1/71

G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号

7267-2H

7267-2H

④ 公開 昭和62年(1987)1月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑬ 発明の名称 感光性組成物

⑭ 特 願 昭60-145483

⑮ 出 願 昭60(1985)7月2日

⑯ 発 明 者 三 浦 近 衛 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑰ 発 明 者 落 合 為 一 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 牧 島 秀 夫 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

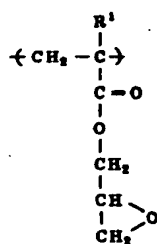
## 明 細 書

## 1 発明の名称

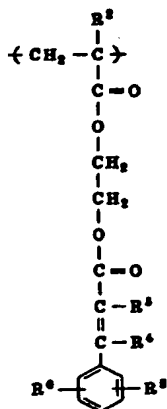
感光性組成物

## 2 特許請求の範囲

(1) 少なくとも、下記式(I)及び(II)



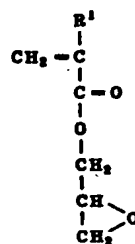
(I)



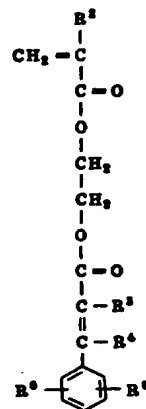
(II)

(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子又はフェニル基を表

わし、R<sup>4</sup>は水素原子、フェニル基又はシアノ基を表わし、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はメトキシ基を表わす。)で表わされる繰返し単位を有するポリマーと増感剤を含む感光性組成物であつて、該ポリマーが下記式(III)および下記式(IV)で表わされる化合物を反応系内の酸濃度が1×10<sup>-5</sup>mol/L以下の条件下に重合して得られるものであることを特徴とする感光性組成物。



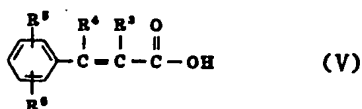
(III)



(IV)

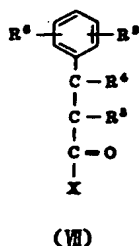
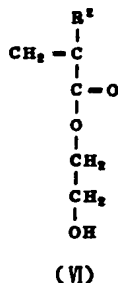
(式中、 $R^1 \sim R^6$  は前記と同義を表わす。)

- (2) 酸が、下配式 (V) で表わされるものである  
特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。



(式中、 $R^1 \sim R^6$  は前記と同義を表わす。)

- (3) 式 (IV) で表わされる化合物が、下配式 (VI) および下配式 (VII) で表わされる化合物を反応させ、次いで、多孔質無機担体により精製処理することによつて得られたものである特許請求の範囲第1項記載の感光性組成物。



るのが特に有用である。

直付型カラーフィルターを製造する場合、通常、固体撮像素子の表面を平坦化し、ひずみのないカラーフィルターを得るためにポリマー層（以後「平坦化」層と呼ぶ）を塗布する。その後その上に被染色層を形成するための感光性物質層をもうけ、しかる後に、

- ① 被染色層上にパターンニングしたレジストを設け、露出している被染色層の部分を染色して染色層を形成後レジストを剝離し、その後と同様にして次の染色層を形成する。（単一の被染色層を複数の染色部分に染め分ける方法。）
- ② 被染色層を所定のパターンに露光し、現像した後染色して染色層を形成し、次いで、透明な耐染色性絶縁層を被覆後、その上に同様にして次の染色層を形成する。

上記①の方法は、各染色部分の境界における色のにじみ等の問題があり、一般には②の方法が広く行われている。

(式中、 $R^1 \sim R^6$  は前記と同義を表わし、 $X$  はハロゲン原子を表わす。)

## 3 発明の詳細な説明

### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機カラーフィルターの耐染色性層等として良好に使用し得る感光性組成物に関する。

### 〔従来の技術〕

カラーフィルターの塔載方法には大別して次の二つがあげられる。

- ① 例えば、シリコンウエーハー等の上に光検知部等を設けてなる固体撮像素子上に直接色分解有機カラーフィルターを製造するもの（以下「直付型」と云う）。
- ② 固体撮像素子と色分解有機カラーフィルターを夫々個別に製造しておき、両者を位置合わせしつつ、適当な接着剤等で貼合わせるもの（以下「貼合わせ型」と云う）。

本発明の感光性組成物は量産性に優れていると考えられる直付型カラーフィルターに適用す

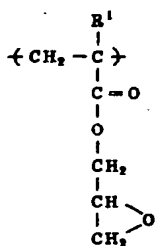
上記②の方法で得られるカラーフィルターにおいては、耐染色性絶縁層の選択が重要である。

耐染色性絶縁層は、第2色目以降の染色の際に、既に染色された第1色目の染色層の耐染色層としての役割と、出来上つたカラーフィルターの染色層間の経時的な色のにじみを防止するという重要な役割を持つている。また、耐染色性絶縁層は、基本的に、耐染色性、基板及び染色層との接着性、無色透明性、耐現像性、塗膜性が良好であることが必要とされる。

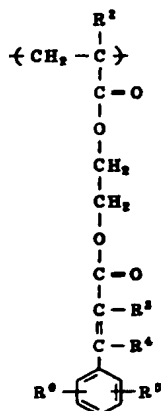
しかしながら、これらの性質のいずれをも満足するようなものの選択は難しい。すなわち、例えば、被染色層としては、通常、ゼラチン、カゼイン、グリユー、ポリビニルアルコール等と重クロム酸塩の混合物といった水溶性の感光性物質が使用され、また、染色は水溶性染料が使用される。従つて、耐染色性絶縁層としては、耐染色性の観点からは親油性の高いものが要求されるが、染色層との接着性の観点からは親水性の高いものが要求されるといつた相矛盾した

性質が要求されるからである。

本発明者等はこのような矛盾を解決した感光性ポリマーとして下記式(I)および(II)で表わされる繰返し単位を有するポリマーと増感剤を含む感光性組成物を見出し、先に提案した(特願昭60-21044)。

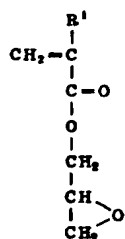


(I)

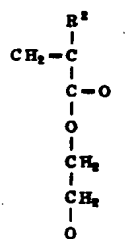


(II)

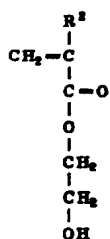
(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は水素原子又はメチル基を表わし、 $\text{R}^3$  は水素原子又はフェニル基を表わ



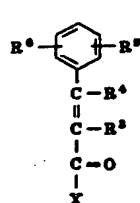
(III)



(IV)



(VI)



(VII)

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$  は前記と同義を表わし、 $\text{X}$  はハロゲン原子を表わす。)

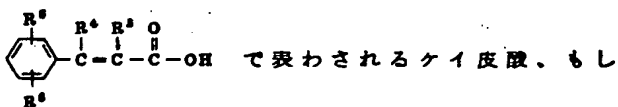
しかしながら、式(VII)で表わされる化合物はきわめて加水分解を受けやすいために保存中に空気中に含まれる水分により加水分解を受けたり、或いは、 $\gamma$ -ヒドロキシエチルアクリレート又は $\gamma$ -ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させる際に系中に含まれる微量の水分によ

り、 $\text{R}^4$  は水素原子、フェニル基又はシアノ基を表わし、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^5$  は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はメトキシ基を表わす。)

[発明が解決しようとする問題点]

前述のようなポリマーは、下記式(III)で表わされる化合物、即ち、アクリル酸のグリシジルエステル又はメタクリル酸のグリシジルエステルと下記式(IV)で表わされる化合物、即ち、下記式(VI)で表わされる $\gamma$ -ヒドロキシエチルアクリレート又は $\gamma$ -ヒドロキシエチルメタクリレートと下記式(VII)で表わされる桂皮酸クロライド又はその誘導体との反応物をアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等のラジカル開始剤を使用し、公知の方法に従いラジカル共重合することによつて得た化合物とからなる。

り加水分解を受けるため、生成した式(IV)で表わされる化合物中には通常若干量の式(V)、



くはその誘導体が不純物として含まれている。この不純物は、式(IV)で表わされる化合物の性質と類似しているため、アルカリ水で洗浄するなどの通常の操作では充分には除けないのが実状であつた。

このようにモノマー中に酸を含んだままの状態では重合反応を行わせると、はなはだしい時は反応中に酸の触媒作用により式(III)で表わされる化合物のグリシジル基が架橋反応をおこしてゲル化し、そうでない場合でも当該酸は通常の条件ではポリマーとの分離も困難であるため生成したポリマー中にとりこまれる。

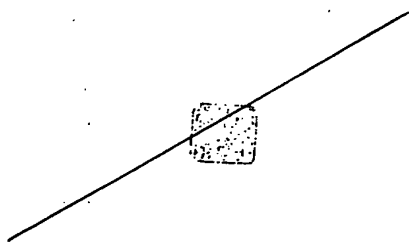
このようにして得られた樹脂は保存安定性にとほしく数日から数週間の間にはわずかながらゲル化が進行し、たとえば感光液組成物に調液後

0.2 μ程度のフィルターを用いて濾過するに際して目づまりをおこして頻繁に濾紙の交換を行わねばならないなどの問題点が存在した。

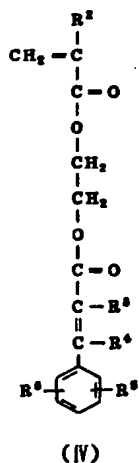
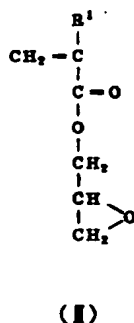
〔問題を解決するための手段〕

本発明者等は上述したような欠点を解決すべく種々検討の結果、式(Ⅱ)および(Ⅳ)で表わされる化合物を反応させる際、反応系内の酸の濃度が $1 \times 10^{-3}$  mol/L以下の条件で重合を行わせることにより保存安定性が著しく改善された感光性樹脂を製造出来ることを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明の要旨は、少なくとも、下記式(Ⅰ)及び(Ⅱ)



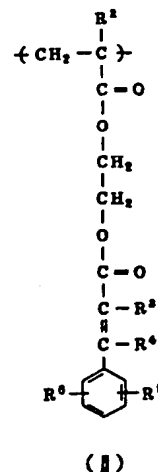
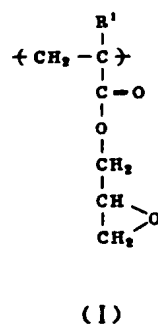
反応系内の酸濃度が $1 \times 10^{-3}$  mol/L以下の条件下に重合して得られるものであることを特徴とする感光性組成物。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は前記と同義を表わす。)に存する。

本発明をさらに詳しく説明する。

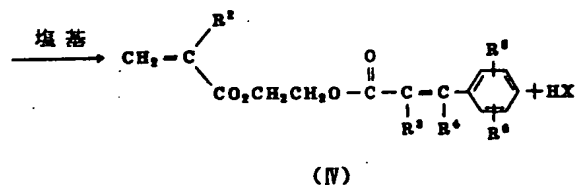
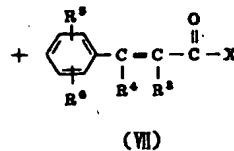
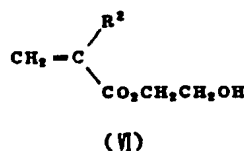
式(Ⅱ)で表わされる化合物は、アクリル酸のグリシジルエステルおよびメタクリル酸のグリ



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は水素原子又はメチル基を表わし、 $R^3$ は水素原子又はフェニル基を表わし、 $R^4$ は水素原子、フェニル基又はシアノ基を表わし、 $R^5$ および $R^6$ は水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又はメトキシ基を表わす。)で表わされる繰返し単位を有するポリマーと増感剤を含む感光性組成物であつて、該ポリマーが下記式(Ⅲ)および下記式(Ⅳ)で表わされる化合物を反

シジルエステルであり、市販されているものが便利に使用出来る。

次に、式(Ⅳ)で表わされる化合物は、下式に従つて合成することによつて得られる。



即ち、ヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレート(VI)とケイ皮酸ハライドもしくはその誘導体(VII)を塩基の存在下で溶媒中で反応させる。塩基は反応の進行に従つて発生してくる塩酸を捕獲するためのものでどのような塩基でも使用出来るが通常トリエ

テルアミンなどの第3級有機アミン、ビリジンの複素環塩基性化合物、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどの第4級アンモニウムヒドロオキサイド、ジアザビシクロウンデセンなどの有機強塩基、水酸化ナトリウム、炭酸ソーダなどの無機塩基が好適に使用される。これらの塩基はかならずしも溶液状態で存在する必要はなくけん濁状態で存在していても良い。

溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶媒、ペンタン、ヘキサンなどの炭化水素ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、ジクロルエタンなどのハロゲン化炭化水素もしくはビリジンなどの求核性の小さい塩基性溶媒を塩基の働きもかねて使用することも出来る。

反応は $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $+80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $+50^{\circ}\text{C}$ の間で行われる。この反応は著しい発熱反応であるので通常全体を一度に混合せ

が充分遅いものであれば何でもよいがヘキサンなどの炭化水素、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、メチレンクロライドなどのハロゲン化炭化水素もしくはこれらの混合溶媒などが好適に用いられる。

このようにして得られた(IV)と(II)、さらに必要ならば他のモノマーを混合して溶媒中に溶解しラジカル開始剤を用いて重合を行う。

溶媒としてはラジカル連鎖移動定数が充分小さくかつ中性のものであれば特に制限はないがベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール系溶媒などが好適に用いられる。

ラジカル開始剤としては過酸化ベンゾイル、 $\alpha$ -ブチルパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系の開始剤が好適に用いられる。

反応系内に存在する酸又は塩基の濃度は $1 \times$

ズ(VI)もしくは塩基をあとから滴下して滴下速度により反応をコントロールする手法がとられる。滴下時間は除熱とのかね合いて反応温度が上記にコントロール出来るようにすれば良い。滴下が終了してから1～5時間反応させて反応を完了する。反応後生成した塩酸塩を分別除去しさらに蒸留もしくは水溶性の溶媒を用いた場合は水を加えて生成物と相分離させることにより目的物を取り出すことが出来便利である。

この粗生成物は通常原料の酸ハライド(VI)の不純物として存在していた相当する酸もしくは溶媒中に微量存在していた水による(VII)の加水分解により生成した相当する酸を微量(約1%)含んでおりアルカリ水での洗浄をくり返しても相当する酸を完全に除くことはむずかしく、そのまま重合にもち込めば生成したポリマーの保存安定性の低下を招く原因となる。酸を完全に除く方法の一つとして粗生成物をシリカゲル、アルミナ等の多孔質無機担体のカラムを通す方法がとられる。展開溶媒としては酸の展開速度

$10^{-3}$  mol/L以下、好ましくは $1 \times 10^{-4}$  mol/L以下となるようにする。(IV)を前述のような方法で合成、精製すればこの条件は容易に達成出来る。

反応温度、反応時間は使用する開始剤、溶媒によつて異なるが通常 $30^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ で1時間～30時間、好ましくは3時間～20時間反応を行う。

反応終了後は反応液に $\alpha$ -ヘキサン、 $\alpha$ -ペンタンなどの貧溶媒を加えポリマーを析出させるか又は蒸留により溶媒を除くことによりポリマーを単離することが出来る。必要ならばさらに再沈法などによりポリマーを精製しても良い。

本発明のポリマーは、テトラヒドロフラン(THF)中、 $30^{\circ}\text{C}$ での固有粘度が通常、 $0.05 \sim 3 \text{ dl/g}$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 2.0 \text{ dl/g}$ 、特に好ましくは、 $0.2 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ の範囲のものが好適である。増感剤としては、公知の種々のものが使用できる。例えば、アントロン、ベンゾフェノン、フェナントレン、ミヒラ

ーケトン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、クリセン、p-ニトロアニリン、2-ベンゾイルメチレン-3-メチルナフトチアゾリン、2-ジベンゾイルメチレン-3-メチルナフトチアゾリン、ベンジル、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、アントラキノンなどのいわゆる三重項増感剤が好適に用いられる。増感剤の量としては、ポリマーに対して0.1~20重量%、好ましくは、0.5~10重量%が用いられる。

通常は上記ポリマー及び増感剤双方を溶かすような溶媒、例えば、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ブチルアセテートなどのエステル系溶媒、もしくは、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N-メチルピロリドンなどの溶媒に溶解して感光液として供せられる。感光液そのものは、通常含有される増感剤のために黄色を呈していることが多いが、スピンコーティング、キャストイング、ディップ法など

等が設けられているが、図面には省略した。

本発明のカラーフィルターは上述のような固体撮像素子の上面に形成するものでありその工程順に説明する。

まず固体撮像素子の保護膜3の上に0.2~2.0 $\mu$ 程度の厚さに平坦化層4を被覆する。この平坦化層は後述する耐染色性絶縁層7と同じものを使用するのが良い。この層によつて光検知部の表面が平坦化され、被染色層5、耐染色性絶縁層7等の形成が容易となり、また被染色層5の厚みむら等に基づく色のヒズミ等が軽減される。次いでこの平坦化層4上に所定のボンディングパッド8等を加工する(第1図(b))。

この平坦化層4の材質、ボンディングパッド8の加工方法については後に耐染色性絶縁層7の説明と合わせて詳細に述べる。

次いで平坦化層4上にゼラチン、カゼイン、グリユー、アルブミン等、或いは、ポリビニルアルコール等の合成ポリマー等の水溶性ポリマーと重クロム酸アンモニウム等の重クロム酸塩

で基板上に薄膜を作り、可視光・近紫外光等で露光後、現像すれば、増感剤は容易に洗い出されて無色透明のポリマー層を得ることが出来る。

以下本発明の感光性組成物を用いたカラーフィルターの一例につき図面を用いて更に詳細に説明する。

第1図(a)~(j)は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中1はシリコンウエハー、2は光検知部、3は保護膜、4は平坦化層、5は被染色層、6はマスク、7は耐染色性絶縁層、8はボンディング・パッド、9は被染色層、10は表面層、をそれぞれ示す。

直付型カラーフィルターの場合は固体撮像素子面上に直接カラーフィルターが設けられるものであり、その基体となる固体撮像素子は例えば第1図(a)に示すようなシリコンウエハー1に光検知部2が設けられ、その上面にリンガラス、石英等の保護膜3が設けられた構造とされている。固体撮像素子にはその他、走査線、遮光膜

との混合物を塗布して被染色層5を構成するための感光性物質層を形成する(第1図(a))。

被染色層5を構成するための感光性物質層は、通常、0.1~3 $\mu$ となるように設ける。

次いで、被染色層5を構成するための感光性物質層上に所定のパターンを有するマスク6を通して露光する(第1図(d))。被染色層5を構成するための感光性物質には、通常、440~380nmに感光性をもたせるようにするので、かかる領域の波長を有する高圧水銀燈等を光源として露光する。

次いで、水で現像して所定のパターンの被染色層5を構成する部分を形成し(第1図(e))、所定の分光特性を有する第1色目の染料で公知の方法に従い染色して被染色層5を形成する。

次いで、耐染色性絶縁層7を形成するための感光性樹脂組成物を被覆する(第1図(i))。本発明においては、耐染色性絶縁層7の形成には、本発明においては前記式(I)、(II)及び(III)で表わされる単位を有する共重合体と増感剤との



組成物を被染色層を形成した上に塗布し(第1図(i))、所定のパターン、すなわち、ボンディング・パッド部を形成する部分等が光不透明性とされたパターン等を有するマスクを用いて露光する(第1図(ii))。露光に当つては増感剤が吸収を持つ波長の高圧水銀燈等を用いれば良い。露光された上記組成物中では増感剤により吸収されたエネルギーはポリマー中のシナモイル基に移動され、励起状態となつたシナモイル基が2分子でシクロブタン環を形成して架橋が進行し不溶化される。

次いで、エチルセロソルブやメチルエチルケソルブを用いることもあれば、シアン、緑、黄の補色系の3種を用いることもある。その際、例えば、第1のシアンの被染色層に、第2の黄の被染色層を一部重なるように形成して、その重なり部分で第3色目の緑色を得るようにしてもよい。

通常、最上部の被染色層上に、表面の平滑化、或いは染色層の保護のために表面積10を設け

る。

表面層10としては、強度、透明性、中間層及び染色層との密着性及びボンディング・パッド部などの加工性が要求され、その要求を満たしたものならなんでもよいが、前述の感光性組成物を使用しても良い。

表面層10は通常0.1~2μの膜厚となるように設けさらに露光現像して所定のボンディング・パッドなどの加工を行なう(第1図(i))。

以上のようにして、本発明のカラーフィルターを得ることが出来るが、本発明のカラーフィルターの平坦化層もしくは耐染色性絶縁層は耐染色性が完全であり、基板或いは染色層との接着性が良好であり従つて鮮明な画像を得ることが出来るのである。

本発明においては平坦化層および/または耐染色性絶縁層として上記した特殊の感光性組成物を用いるものであるが、本発明においては上記感光性組成物からなる層を少なくとも一層設け、他は他の樹脂層等とすることもでき、用途

に応じ適宜選択決定すれば良い。但し上記感光性組成物の物性上、平坦化層よりも耐染色性絶縁層として用いるのが好ましい。他の感光性樹脂としてはポリグリシジルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルイソプロペニルケトン、メチルメタクリルアミド、ポリヘキサフロロブチルメタクリレート、ポリブタジーン-ノースルホン等種々のものが用い得る。

#### [実施例]

以下実施例により本発明を更に具体的に説明する。

#### 実施例1

##### [モノマーの合成]

ヒドロキシエチルメタクリレート33gとビリジン24gをテトラヒドロフラン54mlに溶解する。ケイヒ酸クロライド50gのテトラヒドロフラン50ml溶液を上記溶液にかくはんしながら30分で滴下する。

このときの反応温度を5~10℃の間に制御する。滴下が終了してから上記温度で4時間反

応させて反応を完了する。

反応後生成したビリジン塩酸塩を濾過し除去する。ついて濾別した反応液に脱塩水300mlを加えて生成物と相分離させる。

ついで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド1g水溶液300mlで洗浄を3回くり返し、更に脱塩水300mlで洗浄を3回くり返して粗生成物を取り出すことができる。

この時の収量は36.0g(収率55%)である。

上述の粗生成物20gをシリカゲル(500g)カラムにかけクロロホルム/エーヘキサン(4/1wt)混合溶媒で展開し精製する。流出物を薄層クロマトグラフィーで分析しケイ皮膜の全く認められないフラクションを集め展開溶媒を減圧蒸留により除き目的物を得る。

収量 11.5g(57.5%)

##### [ポリマーの合成]

グリシジルメタクリレート19.5g、前述のシナモイルオキシエチルメタクリレート10.7

8をγ-ブチロキサノール 50 ml に溶解し 30 分攪拌でバブリングする。ついで窒素雰囲気を保つたまま 60℃ に加熱し、アノビスイソブチロニトリル 0.37 g を加え 60℃ で 6 時間反応させる。反応系内の酸及び塩基の濃度は  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 以下であつた。

反応終了後反応混合物を 450 ml の n-ヘキサノールに滴下しポリマーを析出させ、析出したポリマーを伊別後 95 ml のアセトンに溶解し 300 ml のメタノール中に滴下して再沈し、伊別後減圧下に乾燥する。

収量 35.4 g (84.1%)  $\eta_{sp}/C = 0.54$   
(THF 中 30℃  $C = 0.2$  g/dl)

#### 〔感光剤の調液〕

合成例 1 で合成したポリマー 1.4 g に増感剤としてユージベンゾイルメチレン-3-メチルナフトチアゾリン 4.2 mg を加えシクロヘキサノールに溶解して全体を 10 g とし、0.2 μ のミリポアフィルターで伊過して感光液を得た。この感光液を 2 インチφ 酸化膜 ( $SiO_2$  5000 Å) 付

ートを用いミカサ製マスクアライナー MA-10 を用いて感度評価の場合と同じように露光現像後得られた像を光学顕微鏡 (X500) で観察し、解像している最小のラインアンドスペースの巾をもつて解像力とした。

(3) 透明性 …… ミカサ製マスクアライナー MA-10 を用いて全面露光、現像後日立製分光光度計 228 を用いて 380 ~ 780 nm の分光透過率を求めた。

(4) 耐染色性 …… 透明性を評価したと同様の基板を後にのべるカラーフィルターの染色条件と同じ条件で黄色又はシアンに染色しリンス後透明性を評価したと同じように分光透過率を求めた。

(5) 密着性 …… 粘着テープ (セロハンテープ) を指圧によりよく接合し、これを剝離することによりガラスとの接着性を評価した。また平坦化層の上面に実施例と同様にしてセラチンの被染色層を形成し、上記と同様粘着テープで接合強度を評価した。評価基準は次記の

シリコンウエーハー上にスピンコーティング法 (2500 rpm) で 1.0 μ の厚さに塗布し、感度、解像力、接着性についてそれぞれ以下にのべるような方法で評価を行つた。なお耐染色性、透明性についてはシリコンウエーハーのかわりに 0.5 mm 厚テンバックス製ガラス基板上にシリコンウエーハーの場合と同様に塗布したもので評価を行つた。

(1) 感度 …… イーストマン・コダック製 35 ステップタブレットを用い、ミカサ製マスクアライナー MA-10 を用いて露光後メチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの 7:1 (vol/vol) 混合溶媒で 1 分間スプレー現像を行い、さらにメチルイソブチルケトンで 1 分間リンスを行つた。得られた各ステップの膜厚をデンコール製膜厚計 α ステップで測定し感度曲線を作製し、残膜率 80% を与える照射エネルギー量をもつて感度とした。

(2) 解像力 …… トッパン製解像力テストチャ

通りである。

○: 全く剝離しないもの

×: 一部でも剝離の見られるもの

(6) 保存安定性 …… ゲル化の進行度をみるために再度 0.2 μ の伊過を行いゲルにより目づまりのため伊過不能となる日数を求めた。結果を表 1 にまとめる。

#### 比較例

実施例 1 と同様にしてシンナモイルオキシエチルメタクリレート粗生成物を得た。このものの酸塩基滴定を行つた結果約 2 重量% のケイ皮酸を含んでいることが判明した。このものを精製せずにそのまま実施例 1 と同様にグリンジルメタクリレートと共重合した。反応系内の酸の濃度は  $8 \times 10^{-3}$  mol/L、塩基の濃度は  $10^{-4}$  mol/L であつた。生じたポリマーを用いて感光液に調液し実施例と同様に評価した。結果を表 1 にまとめる。

表 1

項目 例	感 度	解像力	透明性	耐染色性	密着性	保 存 安定性
実施例1	300mJ/cm <sup>2</sup>	2.5 μ	全領域 T>98%	全領域 T>98%	○	>3ヶ月
比較例	同上	同上	同上	同上	○	3日

## 実施例 2

多数の光検知部とこれらを駆動する駆動回路とからなる固体撮像素子基板上に、実施例1と同様に作成した感光性組成物を膜厚が2μとなるようにスピンコーティング塗布して、平坦化層を形成するための樹脂層を形成した。塗布した樹脂層は黄色みを帯びていた。この平坦化層を形成する樹脂層にボンディング・パッド等の所定のパターンを有するマスクを通して、高圧水銀燈が装備されたマスクアライナーMA10型（ミカサ機製）を用い300ミリジュール／

ローN5G'（日本化薬機製）（カヤノールは日本化薬機の商品名）の約0.1%水溶液中に75℃、1分間浸漬し染色処理して被染色層を形成した。

次いで平坦化層と同じ組成の感光性組成物を膜厚が0.5μとなるようにスピンコーティング塗布し、平坦化層の場合と同様に露光、現像、熱キュアして透明でかつボンディング・パッド部などの加工がなされた耐染色性絶縁層を形成した。

次いで、この耐染色性絶縁層上に、前述と同様にしてゼラチン重クロム酸アンモニウム層を形成し、前述と同様に露光、現像した後、酢酸でpHを4に調整した、ダイアクロンターキスブルーGF'（三菱化成工業機製）（ダイアクロンは三菱化成工業機の登録商標）の約0.3%水溶液で75℃、1分間染色処理して被染色層を形成した。

次いで、保護膜として平坦化層と同じ感光性組成物を膜厚0.5μとなるようにスピンコーテ

ィングのエネルギー量で露光した後20℃のメチルイソブチルケトンとイソプロピルアルコールの7:1（vol/vol）混合溶媒で1分間スプレー現像した。さらにメチルイソブチルケトンで1分間リンスを行つた。得られたボンディング・パッド部などの加工がなされた平坦化層は、黄色みが消え透明な層であつた。

ついで150℃で15分間ポストベークを行い熱キュアした。

次いでこの平坦化層上にゼラチン重クロム酸アンモニウム（10:1、重量比）の水溶液を膜厚が1μとなるようにスピンコーティングにより塗布して被染色層を形成する感光性物質層を形成した。この被染色層を形成する感光性物質層に、所定のパターンを有するマスクを通して前記と同じ装置を用い300ミリジュール／cm<sup>2</sup>のエネルギー量で露光した後、45℃の水で1分間現像した。次いで120℃で15分加熱してゼラチン膜を硬化させた。

酢酸でpHを4に調整した、カヤノールイエ

ィングにより塗布して前記と同様の条件にて露光、現像してボンディング・パッド部等の加工のなされた透明な表面層を形成しカラーフィルターが直付された固体カラー撮像素子を得た。

## 〔発明の効果〕

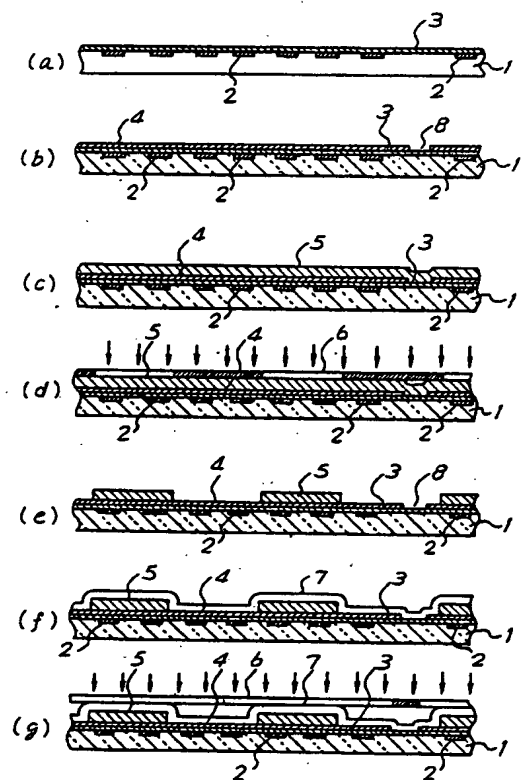
このように本発明の組成物によれば耐染色性に優れ、基板及び染色層との接着性、可視、近紫外線に対する無色透明性等が良好で、しかも可視光線、近紫外光線を用いて加工可能な耐染色性絶縁層を形成することができる。

## \* 図面の簡単な説明

第1図(a)～(j)は直付型カラーフィルターの製造工程の一例を示す説明図である。

図中1はシリコンウエハー、2は光検知部、3は保護膜、4は平坦化層、5は被染色層、6はマスク、7は耐染色性絶縁層、8はボンディング・パッド、9は被染色層、10は表面層を表わす。

第 1 図



第 1 図

